



特許願

(2,000円)

昭和49年8月2日

特許庁長官 斎藤英雄殿

- 発明の名称 モルタル及びコンクリート用空気連行性減水剤
- 発明者 竹本油脂株式会社
- 住所 愛知県名古屋市中区大須2番5号
- 氏名 山岸常夫 外1名
- 特許出願人 竹本油脂株式会社 取締役社長 竹本長三郎
- 代理人 T 167 TEL 05-832-8752
- 住所 東京都杉並区南荻窪3丁目11番10号
- 氏名 弁理士 天谷次一 (5732)
- 添付書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) 図面	1通
(3) 願書副本	許序1通
(4) 委任状	21通

19-085010

明細書

発明の名称 モルタル及びコンクリート用空気連行性減水剤。

特許請求の範囲

ナフタレンとメチルナフタレンとの質量比80:20~20:80の混合物をスルファン化し、次いでホルマリンと共に組合させて得られた反応生成物を主成分とするモルタル及びコンクリート用空気連行性減水剤。

発明の詳細な説明

本発明はその製造時における縮合反応の容易な、且つ、空気連行性の優れたモルタル及びコンクリート用減水剤に関する。

従来よりコンクリート用減水剤としてリグニンスルファン酸塩、オキシカルボン酸塩、ナフタレンスルファン酸ホルマリン高縮合物の塩等が、一般に使用されている。

然しながらリグニン系及びオキシカルボン酸系減水剤は既に過剰に使用した場合には、コンクリートの凝結遅延、硬化不良等を生じる。従つて

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-17219

⑬公開日 昭51(1976)2.12

⑭特願昭 49-88019

⑮出願日 昭49(1974)8.2

審査請求 有 (全5頁)

序内整理番号

6030 41

6030 41

⑯日本分類

ZZGID91

ZZGID231

⑮Int.Cl²

C04B 13/20

C04B 13/24

しばしば障害を起しているのが実状である。又セメント分散法(特公昭49-11737号)によるナフタレンスルファン酸ホルマリン高縮合物の塩は過剰使用の場合でも比較的安全で、且つ或る範囲迄は使用量に比例した減水効果を示す減水剤ではあるが、他方では次の如き問題点を有している。

即ち、この方法では、工業化学雑誌第62卷544頁及び明細書にも記載されている如く通常の方法でナフタレンスルファン酸のホルマリン組合を行うと固化現象が起り、工業的に製造することは困難である。従つて特公昭49-11737号の発明では、この固化現象をなくすために、一旦固化したものに更に水とホリマリンと触媒とを過量追加し、更に反応を進めることによって始めて問題の困難を解決することが出来たものであるが、反応自体長時間を要すると共に操作が複雑となる。又この縮合物はコンクリート二次製品分野のように空気連行性を要しない用途では支障はないが、空気連行性を必要とするモルタル及びコンクリート用減水剤として使用する場合には、それ自体に泡沫

性があるため、この製品では空気連行剤（以下A型剤と称す）を多量に使用しなければならない。更に最近のような骨材事情悪化の状態では粗骨材として空気連行性の悪い山砂、砕砂等を使用しなければならない場合があり、更に、A型剤を増加せねばならず、それを増加しても所定量の空気を連行することが困難な場合もある。

本発明者等は、これらの問題点を解消するため種々研究した結果、本発明に到達することが出来たものである。

即ち、本発明はナフタレンとメチルナフタレンとの質量比80:20~26:80の混合物をスルファン化し、次いでホルマリンと共に縮合させて得た反応生成物を主成分とするモルタル及びコンクリート用の空気連行性減水剤を提供するものである。

本発明の減水剤を製造する方法について説明すると、先づ、原料であるナフタレンとメチルナフタレンとを所定配合比に混合し、過酸化水素を添加し反応温度160~170°C、反応時間2~4時間

を得ることができる利点を有するものであり、その理由については充分明確にし得ないが恐らく次のようなことではないかと思われる。

即ち、ナフタレンスルファン酸のホルマリン縮合における縮合段階がスルファン酸へのホルマリン付加反応にあり（工業化字雑誌第67巻/401頁）、メチルナフタレンスルファン酸がナフタレンスルファン酸と共に存在することにより、容易に高縮合物に移行させることが出来るからと思われる。これを実験例によつて説明すると次の如くである。

先づナフタレン/288、メチルナフタレン/428及びナフタレン648とメチルナフタレン718の混合物を各三者を同一条件で酸化/278を用いて165°Cで2時間スルファン化し、100°Cに冷却後、水64ccを加え、ベンゼン100ccで2回抽出し未反応物を除去する。次いで得られた三者のスルファン化物にヨウ素ホルマリン408を加え、100°Cで4時間縮合を行なつた後、水100ccを加え、常法に従いライミングソーディションしてソーダ灰とする。これ

でスルファン化を行う、次いで水、過酸化水素を加え、次いでホルマリンを順次に添加し反応温度95~105°C、反応時間5~8時間で縮合反応を実施する。縮合反応終了後、水を所定量加えて稀釈し、消石灰で中和し沈殿した石膏を離別して本発明の減水剤を得る。

原料として使用するメチルナフタレンはホルマリン縮合反応を円滑にするため、成る程くβ-メチルナフタレンの含有量の高いものが好ましい。メチルナフタレンの配合比は20%以下の場合は縮合反応の円滑性が悪く、得られる減水剤の空気連行性が悪くなる。又その配合比が80%以上の場合は高縮合物が得られ難く、得られる減水剤の減水性が劣るものとなり、空気連行性は過多になるので両者の配合比は20%~80%が適当である。

本発明においては、前述した如くナフタレンとメチルナフタレンを併用することにより、両者の混合物をスルファン化したものとホルマリンとの縮合反応中に固化が起ることなく容易に高縮合物

を得ることができる利点を有するものであり、その理由については充分明確にし得ないが恐らく次のようなことではないかと思われる。

即ち、ナフタレンスルファン酸のホルマリン縮合における縮合段階がスルファン酸へのホルマリン付加反応にあり（工業化字雑誌第67巻/401頁）、メチルナフタレンスルファン酸がナフタレンスルファン酸と共に存在することにより、容易に高縮合物に移行させることが出来るからと思われる。これを実験例によつて説明すると次の如くである。

先づナフタレン/288、メチルナフタレン/428及びナフタレン648とメチルナフタレン718の混合物を各三者を同一条件で酸化/278を用いて165°Cで2時間スルファン化し、100°Cに冷却後、水64ccを加え、ベンゼン100ccで2回抽出し未反応物を除去する。次いで得られた三者のスルファン化物にヨウ素ホルマリン408を加え、100°Cで4時間縮合を行なつた後、水100ccを加え、常法に従いライミングソーディションしてソーダ灰とする。これ

でスルファン化を行う、次いで水、過酸化水素を加え、次いでホルマリンを順次に添加し反応温度95~105°C、反応時間5~8時間で縮合反応を実施する。縮合反応終了後、水を所定量加えて稀釈し、消石灰で中和し沈殿した石膏を離別して本発明の減水剤を得る。

ンと β -メチルナフタレン混合の物質をそれぞれ示すものであり、各図の中に示す数字はホルマリン結合したナフタレン核の数を示すものである。

第1図に見られるようにナフタレン単独の場合は、未反応物が多いが高結合物も可成り生成していることから、 β -ナフタレンスルフォン酸は、ホルマリンとの付加反応は遅いが一旦付加が終ると結合反応は急速に進行すると考えられる。

一方第2図で見られるように β -メチルナフタレン単独の場合は、1核体は少いが、3~4核体の所で結合のピークがあり、高結合物はあまり生成していないことから、ホルマリンとの付加反応は β -ナフタレンスルフォン酸単独の場合はよりも反応し易く、結合反応は殆んど3~4核体まで止まっている。

また第3図で見られるようにナフタレンと β -メチルナフタレン混合の場合は、1核体はメチルナフタリン単独の物質よりも少く、結合物のピークは5核体以上となつており、第1図と第2図のものが單に混合されたものではなく、相乗効果的

までも本発明はこれに既定されるものではない。
実施例

ナフタレン、メチルナフタレンの所定量を所定の配合比に配合して濃硫酸12.7gを添加し温度160℃反応時間2時間でスルホン化し、次いで100℃迄冷却し水80cc、濃硫酸4.9g、37%ホルマリン7.3gを加え反応温度95℃、反応時間6時間で結合反応を行なつた。反応後水300ccを加えて稀釈し、消石灰を用いて中和し副生石膏を沈別後、蒸餾乾燥し粉末化して調和水を得た。

この結合反応物の物性を既定した結果を示すと第1表の通りである。尚ナフタリン及びメチルナフタリンの各単独並びにその両者を本発明で既定した範囲外の量で混合した場合のものを比較例として併記した。

特開昭51-17219(3)
に此結合反応して、高結合物を生成するものと考えられる。

以上のことからしてナフタレンスルフォン酸、メチルナフタレンスルフォン酸のホルマリン結合に於ける反応性の相違は相乘的に作用し、それより単独の場合はよりも結合反応が円滑で且つ容易に進行することは明らかである。

上述の如くで本発明によれば、ナフタレンスルフォン酸単独のホルマリン結合物を使用した場合に比較して、結合反応時に固化することもなく反応上程時の操作が簡単で円滑に結合反応を実施することが出来ると共に、得られた結合物はモルタル及びコンクリート用調和水剤としてはメチルナフタレンの配合比の上昇に伴い逆空気量が増加する故、適切な配合比を避け、A型剤を併用しなくても所定量の空気を逆行させることが可能となる。尚逆行空気量が不足する場合には少量のA型剤を併用することにより目的を達成することも出来る。

次に本発明の実施例を挙げて説明するが、あく

第1表

項目 例 1	ナフタレンとメチルナフタレンの混合物			①生成物 の粘度 cst			②起泡度 ml	
	配合比	ナフタレン	メチル ナフタレン	0.5t	直後	5分後		
本 発 明 例	1 75:25	99g	33g	4.5	3.5	0		
	2 50:50	67g	67g	4.5	3.8	8		
	3 25:75	34g	102g	5.3	4.0	11		
比 較 例	4 85:15	110g	20g	7.5	1.8	0		
	5 15:85	20g	118g	5.0	4.0	20		
	6	—	128g	—	7.7	1.5	0	
	7	—	—	142g	5.3	4.0	24	

注①；乾燥粉末品を30%水溶液とし、30℃にてキャノンフエンスケ粘度計により測定した動粘度。

②；乾燥粉末品を1%水溶液とし、100cc共栓付メスシリンドーにその50ccを入れ密栓して上下に30回激しく振倒攪拌し、その直後及び5分後の泡の量をメスシリンドー目盛より読み取る。

第1表に示す如く結合生成物の粘度は本発明のものが何れも比較例に比較して低く、反応中にも粘度がナフタレン単独の結合樹高くならなかつた（ナフタレン単独の場合一比較例6-は結合反応終了時に反応物が固化し操作困難な状態となつた）。

次に上記第1表における減水剤及び市販品の減水剤を使用してコンクリートを作つた場合の試験結果を比較例と共に示すと第2表及び第3表の通りである。

第 2 表

項目	配合比%	W/O	S/A	単位 水重量 kg/m ³	減水率 %	スランプ cm	空気量 %	圧縮強度(kg/cm ²)	
								7日	28日
例 1	ナフタレン/ナフタレン 25/25	49.7	40	149	7	7.8	23	311	440
本 1	7.5	25	49.7	40	149	7	7.8	23	311 440
発 2	5.0	50	49.0	+	147	8	7.5	3.6	306 434
明 3	2.5	7.5	49.0	+	147	8	7.2	4.5	297 422
比 6/100		5.00	+	150	6	7.6	1.5	299	431
較 7		100	49.7	+	149	7	6.7	6.3	285 399
例 8	無添加	53.3	+	160	-	7.4	1.0	260	390

特開昭51-17219 (4)

- 1) 使用材料としてのセメントは小野田及び住友普通ボルトランドセメントを等量混合使用（比前3/6.）。
- 2) 骨材は大井川産川砂（最大寸法3.5mm比重2.63 FM=6.78）を使用した。
- 3) 単位セメント量は300kg/m³、目標スランプは7.5±1cm、減水剤の添加量は固形分で使用セメント量の0.5wt%で試験方法はすべてJIS-A 1116に従つた。

第 3 表

項目	AE剤 無添加	W/O	S/A	単位 水重量 kg/m ³	減水率 %	スランプ cm	空気量 %	圧縮強度(kg/cm ²)	
								7日	28日
本 1	0.01	46.3	38	139	13	7.4	4.1	320	449
発 2	0.005	+	+	+	+	7.7	4.3	316	445
明 3	0.0	+	+	+	+	7.5	4.2	312	440
比 規 比較 例	市販品 無添加	53.3	40	160	-	7.6	1.0	263	397

◎ AE剤 アルキルエトキシカルボネート
10%水溶液のセメントに対する

る使用量。

◎◎ 市販品 ナフタレンスルフォン酸ホルマリン高結合物の塩を主成分とする減水剤を固形分としてセメントに対し0.25%使用した。

第2表より明らかにナフタレン単独の比較例6よりもメチルナフタレンの混合比が増加するに従い空気連行量が増加する。比較例7のメチルナフタレン単独の場合スランプは小さく空気連行量が多く減水剤としての性能は劣る。

第3表はコンクリートに同一空気量を逆行させる場合のAE剤の使用量を市販品と比較して示したもので、本発明のものかメチルナフタレンを併用したことにより、AE剤の使用量が可成り少くすむことがわかる。

図面の簡単な説明

図面はナフタレン及びメチルナフタレンの各単独並びにその両者の混合物の三者をスルフォン化したものとそれホルマリンと結合せしめた各ホルマリン結合物のスルホクロライド化したもの

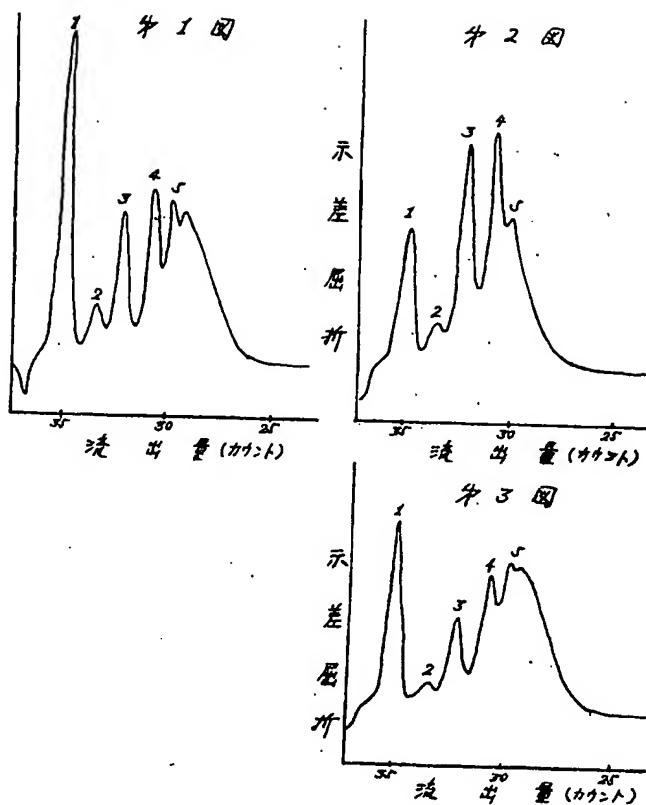
のG.P.O.による分子量分布を示すものであり、第1図はナフタレン単独の場合、第2図はメチルナフタレン単独の場合、第3図はナフタレンとメチルナフタレン混合の場合のものを示すものである。

図面符号の説明

1乃ぞさはホルマリン結合したナフタレン核それぞれの数を示すものである。

特許出願人 竹本油脂株式会社

代理人 天 谷 次 一



特開昭51-17219 (5)
 6. 何者以外の免則者
 住所 愛知県知立郡幸田町深溝西の入 / 3番地
 氏名 三浦 豊司

手続補正書(自発)

昭和50年8月12日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 事件の表示 特願昭49-88019号
 2. 発明の名称 モルタル及びコンクリート用空気連通性緩水剤
 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
 愛知県瀬戸市港町2番5号
 竹本油脂株式会社

4. 代理人
 東京都杉並区南荻窪3丁目11番10号
 弁理士 天谷 次一 (5732)

5. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の補正
 6. 補正の内容

明細書中の誤記を次表のよう補正する。

頁	行	誤	補正	頁	行	誤	補正
6	14	視	示	12	5	678	278
7	17(行末)	メタル	耐酸	12	8	0.5	0.25
9	5	160℃.	165℃	13	17	メタル	B-メタル
9	7	95℃	約95℃	14	2	メタル	B-メタル
11	第2表 配合比の欄	エタル ナフタレン	メタル ナフタレン	14	5~4	メタル	B-メタル

